

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2003年10月9日 (09.10.2003)

PCT

(10)国際公開番号
WO 03/082939 A1

- (51) 国際特許分類7: C08F 236/12, C08L 9/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03841
- (22) 国際出願日: 2003年3月27日 (27.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-90921 2002年3月28日 (28.03.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都 千代田区 丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中村昌敬 (NAKAMURA,Masayuki) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都 千代田
- 区 丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 川中 孝文 (KAWANAKA,Takafumi) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都 千代田区 丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 星野 哲郎, 外 (HOSHINO,Tetsuro et al.); 〒104-0031 東京都 中央区 京橋一丁目16番10号 オークビル京橋4階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。



(54) Title: LATEX, FLUID TREATMENTS FOR BONDING, FIBROUS MEMBERS, AND COMPOSITE MEMBERS CONSISTING OF FIBROUS MEMBERS AND VULCANIZED RUBBER MEMBERS

(54)発明の名称: ラテックス、接着処理液、繊維部材および繊維部材と加硫ゴム部材との複合部材

WO 03/082939 A1

(57) Abstract: A latex of a cyano-bearing copolymer rubber which contains units derived from an α , β -ethylenically unsaturated nitrile monomer in an amount of 10 to 30 % by mass and has an iodine number of 250 or below, a Mooney viscosity (ML_{1+4} , 100°C) of 10 to 120, and a difference (ΔT_g) between extrapolated glass transition initiation temperature (T_{ig}) and extrapolated glass transition ending temperature (T_{eg}) of 15°C or below as determined by differential scanning calorimetry; and fluid treatments for bonding and adhesive compositions, containing the latex. The adhesive compositions are excellent in heat resistance, oil resistance, and adhesion to vulcanized rubbers, and exhibit tackiness.

(57) 要約: α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位含有量 10 ~ 30 質量 %、よう素価 250 以下、ムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100°C) が 10 ~ 120 であり、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度 (T_{ig}) と補外ガラス転移終了温度 (T_{eg}) の温度差 (ΔT_g) が 15°C 以下であるニトリル基含有共重合ゴムのラテックス、それを含む接着処理液、接着剤組成物を提供することで、耐熱性および耐油性に優れ、ゴム加硫物との接着性が良好で、粘着性を有する接着剤組成物を提供する。

明 細 書

ラテックス、接着処理液、纖維部材および纖維部材と加硫ゴム部材との複合部材

5 [技術分野]

本発明は、纖維部材と加硫ゴム部材との接着性が良好で、十分な粘着性を有する接着剤組成物層を形成する接着処理液、該接着処理液で処理した纖維部材ならびに該纖維部材と加硫ゴム部材との複合材に関する。

10 [背景技術]

近年、水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムによって代表される、よう素価の小さなニトロル基含有共重合ゴムが注目されている。このニトロル基含有共重合ゴムは、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムのような主鎖構造に炭素-炭素間不飽和結合の多い一般的なニトロル基含有共重合ゴムに比べて、耐熱性、耐油性などが優れている。

このニトロル基含有共重合ゴムのラテックスを含有する接着剤組成物は、耐熱性、耐油性およびゴム加硫物の表面への接着性に優れている。そのため、この接着剤組成物で処理された纖維部材と加硫ゴム部材とを複合することにより、機械的強度に優れた部材を得ることが提案されている（特開平8-100085号）。例えば、ガラス纖維を撚って製造したガラス芯線と、ニトロル基含有共重合ゴム加硫物のベルト基材とを組み合わせたベルトの作成をする場合に、この接着剤組成物を使用すると、ガラス芯線とベルト基材が強固に接着したベルトが作成できる。

しかし、この接着剤組成物は、粘着性の点において不十分であり、この接着剤組成物を用いてベルトを作成するには問題があった。すなわち、接着剤組成物の粘着性が不十分なために、ガラス芯線のガラス纖維がベルトの使用時に掛かる荷重によってほぐれ易く、そのほぐれて脆くなった纖維が切れて、ガラス芯線全体が切れてしまう可能性があった。

[発明の開示]

本発明の目的は、耐熱性および耐油性に優れ、ゴム加硫物との接着性が良好で、粘着性を有する接着剤組成物を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、特定の共重合組成を有し、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度 (T_{ig}) と補外ガラス転移終了温度 (T_{eg}) の温度差が小さなニトリル基含有共重合体ゴムのラテックスを用いて調製した接着剤組成物が、粘着性に優れること、纖維部材と加硫ゴム部材とを強固に接着すること、を見出し、この知見に基づいて、本発明を完成させるに至った。

かくして、本発明によれば、第一の発明として、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位含有量 10~30 質量%、よう素価 250 以下、ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100°C) が 10~120 であり、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度 (T_{ig}) と補外ガラス転移終了温度 (T_{eg}) の温度差が 15°C 以下であるニトリル基含有共重合ゴムのラテックスが提供される。第二の発明として、該ラテックスとレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂とを含有してなる接着処理液が提供される。第三の発明として、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位含有量 10~30 質量%、よう素価 250 以下、ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100°C) が 10~120 であり、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度 (T_{ig}) と補外ガラス転移終了温度 (T_{eg}) の温度差が 15°C 以下であるニトリル基含有共重合ゴム粒子とレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂とからなる接着剤組成物が提供される。第四の発明として、纖維基材の表面の少なくとも一部に該接着剤組成物の層を形成した纖維部材が提供される。第五の発明として、纖維基材の表面の少なくとも一部に該接着処理液を塗布し、乾燥する纖維部材の製造方法が提供される。また、第六の発明として、該纖維部材と加硫ゴム部材とが接着されて成る複合部材が提供される。さらに、第七の発明として、纖維部材の表面に形成された接着剤組成物の層と加硫性ゴム組成物を接触させ、加硫する纖維部材と加硫ゴムの複合部材の製造方法が提供される。

[発明を実施するための最良の形態]

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のラテックスは、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位含有量10～30質量%、よう素価250以下、ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)が10～120であり、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度(T_{ig})と補外ガラス転移終了温度(T_{eg})の温度差が15°C以下であるニトリル基含有共重合ゴムのラテックスである。

本発明に用いるニトリル基含有共重合ゴムは、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位含有量10～30質量%、よう素価250以下、ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)が10～120であり、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度(T_{ig})と補外ガラス転移終了温度(T_{eg})の温度差が15°C以下である。

α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体としては、アクリロニトリル； α -クロロアクリロニトリル、 α -ブロモアクリロニトリルなどの α -ハログノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどの α -アルキルアクリロニトリル；などが挙げられ、アクリロニトリルが好ましい。

ニトリル基含有共重合ゴム中の α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位(以下、単量体単位(a)という)の含有量は、10～30質量%、好ましくは12～25質量%、より好ましくは17～23質量%である。単量体単位(a)の含有量が少なすぎると接着剤組成物の接着性が劣り、多すぎると粘着性が悪くなる。

ニトリル基含有共重合ゴムの製造において、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体と共に重合可能な単量体としては、共役ジエン系単量体、非共役ジエン系単量体、 α -オレフィンなどが例示される。共役ジエン系単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソブレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられ、1, 3-ブタジエンが好ましい。非共役ジエン系単量体としては、好ましくは炭素数が5～12のものであり、1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン、ジシクロペントジエンなどが例示される。 α -オレフィンとしては、炭素数が2～12のものが好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが例示される。さらに、芳香族ビニル系単量体、フッ素含有ビニル系単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその無水物、共重合性の老化防止剤などを共重合してもよい。

芳香族ビニル系単量体としては、例えば、ステレン、 α -メチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられる。フッ素含有ビニル系単量体としては、例えば、フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、オートリフルオロメチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸としては、例えば、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物としては、例えば、無水イタコン酸、無水マレイン酸などが挙げられる。共重合性の老化防止剤としては、例えば、N-(4-アニリノフェニル)アクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)シンナムアミド、N-(4-アニリノフェニル)クロトンアミド、N-フェニル-4-(3-ビニルベンジルオキシ)アニリン、N-フェニル-4-(4-ビニルベンジルオキシ)アニリンなどが挙げられる。

本発明のニトリル基含有共重合ゴムのよう素価は、250以下、好ましくは200以下、より好ましくは180以下である。よう素価が大きすぎると接着剤組成物の耐熱性が劣る。

本発明のニトリル基含有共重合ゴムのムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100°C) は、10~120、好ましくは15~80、より好ましくは20~60である。ムーニー粘度が小さすぎると接着剤組成物の機械的強度が劣る場合があり、逆に大きすぎると粘着性が劣る場合がある。

本発明のニトリル基含有共重合ゴムは、JIS K 7121「プラスチックの転移温度測定方法」に規定された、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度 (T_{i g}) と補外ガラス転移終了温度 (T_{e g}) の温度差 (ΔT_g) が15°C以下、好ましくは14°C以下、より好ましくは13°C以下のものである。この温度差 (ΔT_g) が大きすぎると、本発明の接着剤組成物の粘着性が劣る。

補外ガラス転移開始温度 (T_{i g}) と補外ガラス転移終了温度 (T_{e g}) の温度差 (ΔT_g) を上記範囲にするためには、ニトリル基含有共重合ゴム中の単量体単位 (a) の組成分布幅および α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体と共に重合可能な単量体単位 (以下、単量体単位 (b) という) の組成分布幅を、好ましくは80質

量%以下、より好ましくは70質量%以下、特に好ましくは55質量%以下にすればよい。各単量体の組成分布幅とは、各単量体の、[全重合体中の含有量]に対する[重合体の微小部分における含有量の最大値と最小値の差]の比率をいう。重合体の微小部分とは、重合体の微小な一部分をいい、重合体分子量の好ましくは1～5質量%、
5 より好ましくは2～4質量%に該当する部分をいう。組成分布幅は、通常は、重合反応において未反応の単量体量の変化を経時的に測定し、その測定値に基づいて求める。組成分布幅が大きすぎると、上記温度差 (ΔT_g) が大きくなりすぎる場合がある。

なお、単量体単位は、水素添加のような重合終了後の処理で構造が変化する場合がある。そのような場合は、変化前後の単量体単位を同一の単量体単位とみなして組成分布幅が上記範囲に入ればよい。例えば、ブタジエンを共重合し、重合終了後に水素添加すると、ブタジエン単位の少なくとも一部の不飽和結合が水素化され、飽和ブタジエン単位ができる。この場合、飽和ブタジエン単位もブタジエン単位と同一とみなして、両者をあわせた組成分布幅が上記範囲に入っていればよい。

また、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体と共に重合可能な単量体として、複数種の単量体を用いた場合にも、各単量体単位の組成分布幅がそれ respective 上記範囲であることが好ましい。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体として、複数種の単量体を用いた場合も同様に、各単量体単位の組成分布幅がそれ respective 上記範囲であることが好ましい。

ニトリル基含有共重合ゴム中の単量体単位(a)、単量体単位(b)の各含有量は、
20 セミミクロケルダール法による窒素含有量測定、赤外吸収スペクトル分析や元素価測定による不飽和結合量の測定、赤外吸収スペクトル分析、 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 、 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 、熱分解ガスクロマトグラフィなどによる部分構造の同定、量比の測定などの複数の測定法を組み合わせることにより求めることができる。一般的には、 $^1\text{H}-\text{NMR}$ による部分構造の同定、量比の測定が最も信頼性の高いが、 $^1\text{H}-\text{NMR}$ のチャートでは複数のピークが重なるなどの原因で解析できない場合があり、他の方法と併用して解析することが望ましい。

本発明のラテックスにおいて、ニトリル基含有共重合ゴムは粒子として存在しており、粒子の平均粒子径は、好ましくは50～150 μm 、より好ましくは70～12

0 μm 、特に好ましくは80～100 μm である。粒子径が小さすぎると凝集しやすく、逆に大きすぎると粒子が沈殿するため、保存や接着処理液の調製が困難である。

本発明のラテックスの製造方法は特に限定されないが、通常、乳化重合を用いる。乳化重合において一般に用いられる乳化剤、重合開始剤、分子量調整剤などの重合副資材を使用してもよい。これらの種類および量は、本発明のニトリル基含有共重合ゴムのラテックスが得られる限り、特に限定されない。

本発明のラテックスを乳化重合によって製造する場合、前述のように、単量体単位の組成分布幅が特定範囲になるように重合時に制御して、補外ガラス転移開始温度(T_{ig})と補外ガラス転移終了温度(T_{eg})の温度差(ΔT_g)が上記範囲であるゴムを重合する。組成分布幅を制御するための重合反応条件は、予め、予備実験において決めておけばよい。予備実験では、重合反応の進行に合わせて、好ましくは重合転化率1～5質量%毎に、より好ましくは重合転化率2～4質量%毎に、重合反応液中の各単量体量を測定し、重合体の微小部分の各単量体の含有量を求める。その含有量に基づいて求められた組成分布幅が前述の範囲内になるように重合反応条件を決める。一般的には、各単量体を特定の時点で特定量追加することに組成分布幅を制御する。重合反応条件の検討は、コンピューターのシミュレーションなどで置き換えることも可能であり、その結果を実験において確認すればよい。

重合されたゴムのよう素価を250以下にするためには、水素添加反応が必要である。そのためには、ゴム粒子を分散させた乳化剤水溶液中に水素添加触媒を必要量加え、乳化剤水溶液のゴム粒子を水素と接触させればよい。水素添加触媒は特に限定されない。水素化触媒は、触媒成分を担体に担持して反応系へ投入する担持型触媒として使用することができる。また、触媒成分を担体に担持することなく、直接反応系へ溶解もしくは分散させる非担持型触媒として使用することもできる。さらに、担持型および非担持型の触媒を併用することもできる。水素添加温度は、好ましくは20～150°C、より好ましくは30～100°Cである。水素添加温度が低すぎると反応速度が遅い場合があり、高すぎるとニトリル基への水素添加などの副反応が起こる場合がある。水素源としては、水素ガスを使用し、ラテックス状態のニトリル基含有不飽和共重合体ゴムと接触させればよい。水素圧は、好ましくは大気圧～150kg/cm²、より好ましくは5～100kg/cm²である。水素圧が低すぎると反応速度が

遅い場合があり、高すぎると設備などの安全性が問題となる場合がある。水素添加反応終了後、水素添加触媒を除去することが好ましいが、粘着性に影響のない程度の量であれば、残存させてもよい。水素添加触媒の除去方法も特に限定されず、例えば、イオン交換樹脂と接触させ、水素添加触媒を樹脂に吸着させて除去すればよい。

5 本発明のラテックスの固形分濃度は、好ましくは10～60質量%、より好ましくは20～50質量%、特に好ましくは35～45質量%である。固形分濃度が低すぎると均一な接着処理液を調整できない場合があり、逆に高すぎると貯蔵安定性に劣る場合がある。

10 本発明の接着処理液は、上記ラテックスとレゾルシノールーホルムアルデヒド樹脂とを含有してなる。接着処理液とは、複合部材において、接着する一組の基材を結合させる接着剤組成物の成分を水系媒体中で分散させたものである。

15 本発明に用いるレゾルシノールーホルムアルデヒド樹脂は、レゾルシノールとホルムアルデヒドとを反応させて得られる樹脂である。ノボラック型のものでもレゾール型のものでもよいが、レゾルシノール1モルに対するホルムアルデヒドの反応量が好ましくは0.1～3.5モル、より好ましくは0.2～3モルのものである。反応方法は、特に限定されず、公知の方法によればよい。

20 上記ラテックス中に分散しているニトリル基含有共重合ゴム粒子100重量部あたりのレゾルシノールーホルムアルデヒド樹脂の配合量は、好ましくは3～60重量部、より好ましくは5～40重量部、特に好ましくは10～30重量部である。レゾルシノールーホルムアルデヒド樹脂の配合量が少なすぎると、接着剤組成物の接着性が不足する場合があり、逆に多すぎると接着剤組成物の粘着性が不足する場合がある。

25 本発明の接着剤組成物は、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位含有量10～30質量%、よう素価250以下、ムーニー粘度が10～120であり、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度(T_{ig})と補外ガラス転移終了温度(T_{eg})の温度差が15°C以下であるニトリル基含有共重合ゴム粒子とレゾルシノールーホルムアルデヒド樹脂からなる。

好ましいニトリル基含有共重合ゴム粒子、レゾルシノールーホルムアルデヒド樹脂の種類、両者の比率などは、上記のラテックスおよび接着処理液と同様である。

接着剤組成物中の水分は好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以下である。水分が多すぎると、接着性および粘着性が低下する場合がある。また、接着後に発泡の原因となり、接着させた基材の剥離を引き起こすこともある。

接着剤組成物の製造方法は特に限定されないが、上記接着処理液から水分を除去して製造するのが一般的であり、具体的には、接着しようとする一組の基材の少なくとも一方の表面に接着処理液を塗布し、乾燥させて形成される塗膜が接着剤組成物層として用いられる。塗布する方法は、特に限定されず、はけ塗り、吹き付け、ディッピングなどの方法で行なえばよい。水分を乾燥させる方法は特に限定されず、減圧、加熱を組み合わせて処理してもよい。

接着剤組成物層の厚さは、特に限定されない。例えば、0.1mm程度の太さのガラス繊維ストランドに塗布する場合は、乾燥後の厚さで好ましくは0.1～10μm、0.2～5μm、特に好ましくは0.5～2μmである。あまり厚くなるとストランドを撚って得たガラス繊維コードの強度に影響するため好ましくない。一方、織布や不織布に吹き付け、ディッピングなどの方法で接着剤組成物層を形成する場合は、乾燥後の厚さで、好ましくは0.1～100μm、より好ましくは0.5～100μm、特に好ましくは1～50μmである。

接着しようとする一組の基材の一方の好ましい例としては、繊維基材が挙げられ、繊維から形成された不織布、繊維を撚った糸、そのような糸を織った織布、繊維を撚ったコードなどの補強用繊維基材が好ましい。また、好ましい繊維の種類としては、ガラス繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリベンゾビスオキサゾール繊維などが挙げられる。

本発明の繊維部材は、繊維基材の表面の少なくとも一部に上記接着剤組成物の層を形成したものである。繊維基材が糸またはコードである場合、繊維を撚って得た糸またはコードの表面に接着剤組成物層を形成して繊維部材としてもよいし、繊維または繊維を集めたストランドの表面に接着処理液を塗布してあらかじめ接着剤組成物層を形成した後、これを撚って糸またはコードを得て繊維部材としてもよい。また、これらのようにして得た糸を用いた織布を繊維部材としてもよい。

特に、纖維表面に接着剤組成物層を形成後に、これを撚って糸またはコードとした纖維部材は、撚った纖維がほつれにくく、撚った糸またはコード中で纖維の一部が切断された場合においても、それが原因のほつれも生じにくい。これは、ほつれを防止することで、纖維部材の強度を保つことができる点で好ましい。

5 接着剤組成物の層を形成した表面は、加硫ゴム部材との接着性に優れる。特に、接着剤組成物の層と加硫性ゴム組成物とを接触させた状態で加硫することによって、纖維部材と加硫ゴム部材とを強固に接着させることができる。

纖維部材の製造方法は、特に限定されないが、纖維基材の表面の少なくとも一部に上記接着処理液を塗布し、乾燥する方法が一般的に用いられる。

10 また、接着しようとする一組の基材の残る一方の好ましい例としては、ベルト、タイヤ、ホースなどの加硫ゴム部材が好ましい。その材料となる未加硫ゴムは、特に限定されないが、好ましいゴムとして、ニトリル基含有共重合ゴムが挙げられ、特に好ましいゴムとして、よう素価が100以下のニトリル基含有共重合ゴムが挙げられる。なお、未加硫ゴムには、必要に応じて、シリカ、カーボンなどの補強剤；タルク、クレーレーなどの充填剤；酸化防止剤、耐候剤などの安定剤；顔料；などの一般的な配合剤を配合してもよい。未加硫ゴムにゴムの特性に適した加硫剤を配合することにより、加硫性ゴム組成物を調製して、これを加硫して加硫ゴム部材とする。ニトリル基含有共重合ゴムの場合、一般的には、硫黄、モルフォリンジスルフィドなどの硫黄系加硫剤や有機過酸化物加硫剤が用いられる。

20 本発明の複合部材は、纖維部材と加硫ゴム部材とが接着されたものである。複合部材の製造方法は、特に限定されないが、纖維部材の表面に形成された接着剤組成物の層と加硫性ゴム組成物を接触させ、加硫性ゴム組成物を加硫させる方法が好ましく用いられる。この方法によれば、纖維部材と加硫ゴム部材が強固に接着した複合部材が得られる。

25 繊維部材の表面に形成された接着剤組成物の層と加硫性ゴム組成物との接触方法も特に限定されない。目的に応じて、纖維部材と加硫性ゴム組成物の二層構造にしても、纖維部材を加硫性ゴム組成物中に埋没させてよい。成形と加硫とを同時に行なっても、成形後に加硫してもよく、加硫後に複合部材を切削して成形してもよい。例えば、纖維部材と加硫性ゴム組成物とをそれぞれ金型中の所定位置に固定することで

接着剤組成物の層と加硫性ゴム組成物とを接触させ、加熱することにより、成形と加硫とを同時に行なってもよい。また、押し出し成形された板状の加硫性ゴム組成物上に纖維部材を積層することにより、接着剤組成物の層と加硫性ゴム組成物とを接触させた後、これを加熱して加硫させててもよい。

5

[実施例]

以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。なお、部は特に断らない限り、重量基準である。

ニトリル基含有共重合ゴムの単量体単位含有割合は、¹H-NMR、よう素価測定、
10 セミミクロケルダール法による窒素含有量測定に基づいて求めた値である。この値は、重合において用いられた単量体の量と残存した単量体の量との差に矛盾しないことを確認した。

補外ガラス転移開始温度 (T_{i g}) および補外ガラス転移終了温度 (T_{e g}) は、
J I S K 7 1 2 1 に従い、熱流束示差走査熱量測定を行って測定した。ただし、測定精度を高めるため、加熱速度を毎分 2 0 °C から毎分 1 0 °C に変更して測定した。
15

よう素価は J I S K 6 2 3 5 に従って、ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 1 0 0 °C) は、 J I S K 6 3 0 0 に従って、それぞれ測定した。

ガラス纖維コードと加硫ゴムとの接着性は、 J I S K 3 2 5 6 に従い、後述の方法によって測定した。

20 ガラスと接着剤組成物との間の粘着性は、テル・タック計（特公昭 4 7 - 1 2 8 3 0 号公報、モンサント社製、TT-1型）を用いて測定した。

参考例 1

硝酸パラジウム (N E ケムキャット社製) をパラジウム濃度 1 0 質量% になるように蒸留水に溶解して、1 0 0 m l の硝酸パラジウム水溶液を調製した。この水溶液の
25 pH を測定しながら、水酸化ナトリウム (固体) を添加して pH 1 2 に調整した。この塩基性水溶液 2 0 m l を、別途調製しておいた 1 リットルの担体スラリー (担体として富田製薬製のケイ酸マグネシウムを使用。スラリー中の担体量 1 0 0 g) と混合した。混合後のスラリーの pH は 1 2 であった。混合液を 3 0 分間攪拌した後、固形

分を濾別して蒸留水でよく洗った。回収した固形分を60°Cで20時間真空乾燥して担持触媒を得た。原子吸光法で測定したパラジウムの担持量は2質量%であった。

実施例1

反応器に、乳化剤として、脱イオン水205部およびドデシル硫酸ナトリウム（乳化剤）3部を仕込み、さらにアクリロニトリル11部、1,3-ブタジエン89部、*t*-ドデシルメルカプタン（分子量調整剤）0.54部、硫酸第一鉄（活性剤）0.015部およびp-メンタンハイドロパーオキサイド（重合開始剤）0.043部を加え、重合添加率を測定しながら、10°Cで乳化重合を開始した。重合転化率が26%になった時点で、アクリロニトリル4.3部を添加した。追加したアクリロニトリルを重合転化率の計算の基準に加えて、重合転化率が41%になった時点で、さらにアクリロニトリル4.3部を添加した。ここで追加したアクリロニトリルも重合転化率の計算の基準に加えて、重合転化率が59%になった時点で、再度アクリロニトリル4.3部を添加した。ここで追加したアクリロニトリルを再度重合転化率の計算の基準に加えて、重合転化率が80%になった時点で、0.129部のヒドロキシルアミン硫酸塩を添加して重合を停止させた。なお、重合中、重合転化率が3%増加するごとに重合反応液の極少量を採取、分析して、重合体の微小部分の各単量体の含有割合を求めた。結果を表1に示す。重合停止に続いて、加温し、減圧下、70°Cで、水蒸気蒸留により未反応単量体を回収した後、2,6-ジ-*t*er-*t*-ブチル-4-メチルフェノール（老化防止剤）を2部添加して、ニトリル基含有共重合ゴムラテックスを得た。このラテックスに含有されるニトリル基含有共重合ゴムのアクリロニトリル含有量は22.5%、よう素価は約364、ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)は30、 ΔT_g は13°Cであった。

このニトリル基含有共重合ゴムラテックスに、参考例1で得た水素添加触媒をパラジウム量が1600 ppmになるように添加し、水素圧5 MPaで水素ガスを吹き込み、50°Cで、よう素価が160になるまで水素添加して、水素添加ニトリル基含有共重合ゴムラテックスを得た。このラテックスに含有されるニトリル基含有共重合ゴムのアクリロニトリル含有量は22.5%、ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)は30、 ΔT_g は13°Cであった。

得られた水素添加ニトリル基含有共重合ゴムラテックスに、ゴム粒子100部に対し、レゾルシノールーホルムアルデヒド樹脂（和光純薬製、レゾルシノール1モルとホルムアルデヒド1モルの反応物）20部を加えて、均一になるまでゆっくりと攪拌し、接着処理液を調製した。

この接着処理液を無アルカリガラス組成（SiO₂ 64.4%、Al₂O₃ 25%、CaO 0.3%、MgO 10.0%、B₂O₃ 0.1%、Na₂O 及びK₂O 合わせて0.2%）のガラス繊維ストランド（フィラメント直径9μm、101テックス（フィラメント本数600本））に接着剤組成物層の厚さが約1.5μmとなるように塗布し、280°Cで1分間熱処理を行った後、1インチ当たり2.1回の下撚りを施し、これを11本合糸して下撚りと反対方向に1インチ当たり2.1回の上撚りを施してガラス繊維コードを得た。

アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム水素添加物（ゼットポール2020、日本ゼオン製、アクリロニトリル単位含有量36.2%、よう素価28、ムーニー粘度(ML₁₊₄, 100°C) 78) 100部に、カーボンブラックN550を60部、亜鉛華1号5部、ステアリン酸1部、トリオクチルトリメリテート10部、4,4-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン1.5部、メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩1.5部、テトラメチルチウラムジスルフィド1.5部、硫黄0.5部およびシクロヘキシリベンゾチアジルスルフェンアミド1部を配合して、加硫性ゴム組成物を調製した。この加硫性ゴム組成物をプレス圧5MPaにて、厚さ5mmのシート状に成形した。

この加硫性ゴム組成物のシート状成形物の上に、前述のガラス繊維コードを長さ12cm、幅25mmとなるように並べ、プレス圧5MPa、150°Cで30分間加硫して接着強度試験片を得た。得られた試験片について、JIS K 6256に従つて、剥離試験を行ってガラス繊維コードとゴム加硫物との初期接着力を測定した。なお、上記試験片中のガラス繊維コードの含有率は約30質量%であった。

また、得られた接着処理液を用いて、ガラスと接着剤組成物との間の粘着性を測定した。結果を表1に示す。

比較例1

重合開始時のアクリロニトリル量 11 部を 20 部、1, 3-ブタジエン量 89 部を 80 部に変え、重合の途中でアクリロニトリルを追加しない以外は、実施例 1 と同様に重合してニトリル基含有共重合ゴムラテックスを得た。このラテックスに含有されるニトリル基含有共重合ゴムのアクリロニトリル含有量は 22.9%、よう素価は約 5 360、ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100°C) は 30、ΔTg は 44°C であった。このラテックスを実施例 1 と同様に水素添加して水素添加ニトリル基含有共重合ゴムラテックスを得た。このラテックスに含有される水素添加ニトリル基含有共重合ゴムのアクリロニトリル含有量は 22.9%、よう素価は 160、ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100°C) は 30、ΔTg は 42°C であった。この水素添加ニトリル基含有共重合ゴムラテックスを用いて実施例 1 と同様に、接着処理液と接着強度試験片を得、ガラス繊維コードとゴム加硫物との初期接着力とガラスと接着剤組成物との間の粘着性とを測定した。結果を表 1 に示す。

比較例 2

t-ドデシルメルカプタン量 0.54 部を 0.05 部に変える以外は、実施例 1 と同様に重合してニトリル基含有共重合ゴムラテックスを得た。このラテックスに含有されるニトリル基含有共重合ゴムのアクリロニトリル含有量は 22.5%、よう素価は約 15 364、ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100°C) は 155、ΔTg は 13°C であった。このラテックスを実施例 1 と同様に水素添加して水素添加ニトリル基含有共重合ゴムラテックスを得た。このラテックスに含有される水素添加ニトリル基含有共重合ゴムのアクリロニトリル含有量は 22.5%、よう素価は 160、ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100°C) は 150、ΔTg は 13°C であった。この水素添加ニトリル基含有共重合ゴムラテックスを用いて実施例 1 と同様に、接着処理液と接着強度試験片を得、ガラス繊維コードとゴム加硫物との初期接着力とガラスと接着剤組成物との間の粘着性とを測定した。結果を表 1 に示す。

比較例 3

水素添加ニトリル基含有共重合ゴムラテックスの代わりに水素添加する前のニトリル基含有共重合ゴムラテックスを用いる以外は、実施例 1 と同様に処理した。結果を表 1 に示す。なお、このラテックスに含有されるニトリル基含有共重合ゴムのア

リロニトリル含有量は22.5%、よう素価は約364、ムーニー粘度(M_L_{1+4} , 100°C)は30、 ΔT_g は13°Cであった。

表1

	実施例 1	比較例			
		1	2	3	
ニトリル基含有共重合ゴム					
アクリロニトリル単位(a)					
含有割合 (質量%)	22.5	22.9	22.5	22.5	
微小部分含有割合最大値 (質量%)	27.9	33.6	27.9	27.9	
微小部分含有割合最小値 (質量%)	17.4	9.6	17.4	17.4	
組成分布幅 (質量%)	47	105	47	47	
ブタジエン単位(b) (水素添加前)					
含有割合 (質量%)	77.5	77.1	77.5	77.5	
微小部分含有割合最大値 (質量%)	82.6	90.4	82.6	82.6	
微小部分含有割合最小値 (質量%)	72.1	66.4	72.1	72.1	
組成分布幅 (質量%)	13	31	13	13	
補外ガラス転移開始温度(T_{ig}) (°C)	-53	-70	-53	-53	
補外ガラス転移終了温度(T_{eg}) (°C)	-40	-28	-40	-40	
T_{ig} と T_{eg} との差(ΔT_g) (°C)	13	42	13	13	
ムーニー粘度	30	30	150	30	
よう素価	160	160	160	400	
ガラスと接着剤組成物との間の粘着性($\times 10^5$ Pa)	6.78	3.34	2.22	4.47	
ガラス繊維コードと加硫ゴムとの接着性($\times 10^3$ N/m)	8.66	7.87	8.27	9.45	

5

ニトリル含有共重合ゴムラテックスが、補外ガラス転移開始温度(T_{ig})と補外ガラス転移終了温度(T_{eg})との差が大きすぎるもの(比較例1)、ムーニー粘度が大きすぎるもの(比較例2)およびよう素価の大きすぎるもの(比較例3)である接着処理液を用いて作成した複合部材は、いずれも、繊維部材と接着剤組成物層との間の粘着性に劣っていた。

10

それに対し、本発明のラテックスを用いた場合は、ガラス繊維コードと加硫ゴムとの接着性に優れ、さらに粘着性にも優れていた。

[産業上の利用可能性]

15 本発明の接着剤組成物は、よう素価の小さなニトリル基含有共重合ゴムとの接着性に優れ、粘着性にも優れる。粘着性に優れることにより、繊維を強く拘束し、ほつれ、繊維の切断などによる補強用繊維基材の劣化を防止する。そのため、本発明の接着剤組成物は、繊維補強されたベルト、タイヤ、ホースなどの製造に用いることができる。

請求の範囲

1. α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位含有量10~30質量%、よう素価250以下、ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)が10~120であり、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度(T_{ig})と補外ガラス転移終了温度(T_{eg})の温度差(ΔT_g)が15°C以下であるニトリル基含有共重合ゴムのラテックス。
2. 前記温度差(ΔT_g)が14°C以下である請求項1に記載のラテックス。
3. 各単量体の全重合体中の含有量に対する重合体の微小部分における含有量の最大値と最小値との差を各単量体の組成分布幅とするとき、前記ニトリル基含有共重合ゴム中の単量体単位の組成分布幅が80質量%以下である請求項1または2に記載のラテックス。
4. 各単量体の全重合体中の含有量に対する重合体の微小部分における含有量の最大値と最小値との差を各単量体の組成分布幅とするとき、前記 α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体と共に重合可能な単量体単位の組成分布幅が80質量%以下である請求項1~3のいずれかに記載のラテックス。
5. 前記ニトリル基含有共重合ゴム中の前記 α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位の含有量が12~25質量%である請求項1~4のいずれかに記載のラテックス。
6. 前記ニトリル基含有共重合ゴムのよう素価は200以下である請求項1~5のいずれかに記載のラテックス。
7. 前記ニトリル基含有共重合ゴムの平均粒子径は50~150 μm である請求項1~6のいずれかに記載のラテックス。
8. 請求項1~7のいずれかに記載のラテックスとレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂とを含有してなる接着処理液。
9. 前記ラテックス中に分散している前記ニトリル基含有共重合ゴムの粒子100重量部あたりのレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂の配合量が、3~60重量部である請求項8に記載の処理液。

10. α , β -エチレン性不飽和ニトリル系単量体単位含有量10~30質量%、よう素価250以下、ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)が10~120であり、示差走査熱量測定における補外ガラス転移開始温度(T_{ig})と補外ガラス転移終了温度(T_{eg})の温度差 ΔT_g が15°C以下であるニトリル基含有共重合ゴム粒子とレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂とからなる接着剤組成物。

5 11. 前記ニトリル基含有共重合ゴムの粒子100重量部あたりの前記レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂の配合量が、3~60重量部である請求項10に記載の接着剤組成物。

10 12. 組成物中の水分が1質量%以下である請求項10または11に記載の接着剤組成物。

13. 繊維基材の表面の少なくとも一部に請求項10~12のいずれかに記載の接着剤組成物の層を形成した繊維部材。

14. 前記接着剤組成物層の乾燥後の厚さは、0.1~10 μm である請求項13に記載の繊維部材。

15 15. 前記繊維基材を構成する繊維は、ガラス繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、及びポリベンゾピスオキサゾールからなる群より選ばれる請求項13または14に記載の繊維部材。

16. 繊維基材の表面の少なくとも一部に請求項8または9に記載の接着処理液を塗布し、乾燥する繊維部材の製造方法。

20 17. 請求項13~15のいずれかに記載の繊維部材と加硫ゴム部材れた複合部材。

18. 請求項13~15のいずれかに記載の繊維部材の表面に形成された接着剤組成物の層と加硫性ゴム組成物を接触させ、加硫する繊維部材と加硫ゴムの複合部材の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F236/12, C08L9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F236/12, C08L9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-114940 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), All references & WO 01/27199 A1	1-18
A	JP 2002-47356 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 February, 2002 (12.02.02), All references (Family: none)	1-18
A	JP 11-350356 A (Toray Industries, Inc.), 21 December, 1999 (21.12.99), All references (Family: none)	1-18

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 May, 2003 (30.05.03)Date of mailing of the international search report
10 June, 2003 (10.06.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03841

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-120573 A (Nippon Glass Fiber Co., Ltd.), 14 May, 1996 (14.05.96), All references (Family: none)	1-18
A	JP 63-248879 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 17 October, 1988 (17.10.88), All references & EP 285094 A2 & US 5017639 A1 & KR 9601365 B	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C17 C08F236/12, C08L9/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C17 C08F236/12, C08L9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-114940 A (日本ゼオン株式会社) 2001.04.24, 全文献 & WO 01/27199 A1	1-18
A	JP 2002-47356 A (日本ゼオン株式会社) 2002.02.12, 全文献 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 11-350356 A (東レ株式会社) 1999.12.21, 全文献 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 8-120573 A (日本硝子繊維株式会社) 1996.05.14, 全文献 (ファミリーなし)	1-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 30.05.03	国際調査報告の発送日 10.06.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 中島 康子 電話番号 03-3581-1101 内線 3455 4 J 8416

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	ミリーなし) JP 63-248879 A (日本ゼオン株式会社) 1988.10.17 ,全文献 & EP 285094 A2 & US 5017639 A1 & US 5077127 A1 & KR 9601365 B	1-18